

0- 770367

На правах рукописи

Наумова Асия Альбертовна

**Синтез каликс[4]резорцинов
фосфорилированных по верхнему и нижнему ободу
молекулы и изучение их комплексообразующей
способности в реакциях с соединениями
Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III).**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань – 2008

2010.07

Работа выполнена на кафедре органической химии Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Красильникова Евгения Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Бухаров Сергей Владимирович

доктор химических наук
Карасик Андрей Анатольевич

Ведущая организация: Казанский государственный университет
им. В.И.Ульянова-Ленина

Защита состоится «27» июня 2008 г. в «10» часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.07 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотечном отделе Казанского государственного технологического университета.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000444349

Электронный вариант автореферата размещен на сайте государственного технологического университета <http://www.kstu.ru>.

Автореферат разослан «23» июн 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Захаров В.М.

Актуальность работы. Создание супрамолекулярных материалов является одним из перспективных направлений в решении задач, стоящих перед современной цивилизацией, а именно хранение и обработка информации, создание высокоселективных металлокомплексных катализаторов, создание лекарств нового поколения.

Применение в катализе принципов супрамолекулярной химии, изучающей организованные ансамбли молекул, удерживаемых межмолекулярными системами, является перспективным направлением. К настоящему времени в литературе накоплен значительный опыт по синтезу и изучению реакционной способности в реакциях комплексообразования органических макроциклических молекул-рецепторов (краун-эфиры, декстрины, каликсарены). Каликс[4]резорцины (резорцинол-альдегидные циклотетрамеры) занимают особое место в ряду каликсаренов, ввиду лёгкости их синтеза, заметной растворимости и преимущественной конформационной однородности. Модификация каликсаренов путем введения фосфорсодержащих фрагментов привлекает всё большее внимание в последние годы. Актуальность синтеза этих систем определяется их использованием при исследовании фундаментальных вопросов реакционной способности фосфорных групп, возможностью создания необычных супрамолекулярных систем, при исследовании закономерностей молекулярного узнавания. Кроме того, фосфорсодержащие каликсарены обладают высокой комплексообразующей способностью и могут быть использованы для целей создания катализаторов.

Однако, несмотря на достаточно большое количество известных фосфорсодержащих каликсаренов и каликс[4]резорцинов, к настоящему времени С-фосфорилированные каликс[4]резорцины практически не описаны. И, следовательно, как лиганды при создании сложных координационных систем известны только О-фосфорилированные каликс[4]резорцины, и нет примеров использования С-фосфорилированных каликс[4]резорцинов.

Таким образом, конструирование новых С-фосфорилированных каликс[4]резорцинов, несомненно, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является синтез новых фосфорсодержащих каликс[4]резорцинов со связью фосфор-арил и изучение их комплексообразующей способности в реакциях с солями Pt(II), Pd(II), Rh(II, III).

Научная новизна. Впервые синтезирован и охарактеризован новый класс С-фосфорилированных по нижнему ободу каликс[4]резорцинов. Разработаны два подхода к синтезу С-фосфорилированных каликс[4]резорцинов:

- Реакцией кислотно-катализируемой конденсации резорцина и его производных с новыми электрофильными реагентами – фосфорсодержащими бензальдегидами и диметилловым ацеталем бензальдегида; Обнаружено, что конформация продуктов конденсации «конус» или «кресло» существенно зависит от электроно-акцепторных свойств фосфорного заместителя в электрофильном реагенте.
- Фосфорилированием бромкаликс[4]резорциновой матрицы производными P(III) по схеме каталитической реакции Арбузова. Показано, что бромкаликс[4]резорциновая матрица может существовать в виде двух конформаций: «конус» и «кресло». С целью осуществления фосфорилирования бромкаликсрезорциновой матрицы эфирами и амидами кислот P(III), были изучены реакции защиты гидроксильных групп резорци-

-нольных колец с помощью следующих реагентов хлорметилового эфира, диметилсульфата, йодистого метила, гексаметилдисилозана, бромхлорметана. Найдено, что триметилсилиловые эфирные группы являются наиболее подходящими защитными группами. Показано, что фосфорилирование триметилсилиловых эфиров бромкаликс[4]резорцинов существенно зависит от строения и конформации исходного калликс[4]резорцина.

Синтезирован новый класс азот, фосфорсодержащих калликс[4]резорцинов – диалкиламинометилированных по верхнему ободу молекулы и несущих по нижнему ободу молекулы фосфоноильные и фосфоноифенильные фрагменты.

Показана возможность применения фосфорсодержащих калликс[4]резорцинов в качестве полидентантных лигандов в реакциях комплексообразования с соединениями Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III). Синтезирован и охарактеризован ряд новых полиядерных комплексных соединений.

Практическая значимость. Разработаны эффективные методы синтеза новых, фосфорсодержащих калликс[4]резорцинов, содержащих глубокие внутримолекулярные полости. Одним из основных свойств синтезированных фосфорилированных калликс[4]резорцинов является способность вступать в реакции комплексообразования с переходными металлами, что важно для создания новых высокоселективных катализаторов.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на IX, X и XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик 2002, 2003, 2004); V и VIII Молодёжная научная школа-конференция по Органической химии. (Екатеринбург 2002 и Казань 2005); 13-я международная конференция по химии соединений фосфора. 4-й международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (Санкт-Петербург 2002); Научная сессия КГТУ (Казань 2003, 2004, 2005, 2006, 2007); II Республиканская школа студентов и аспирантов «жить в XXI веке» (Казань 2003); Third International symposium Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures (Kazan 2004); XIV Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds (Kazan 2005); International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry (Sudak, Crimea 2006); 17th International conference on phosphorus chemistry (Xiamen, China 2007); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва 2007).

По материалам работы опубликовано 16 работ (4 статьи и 12 тезисов докладов).

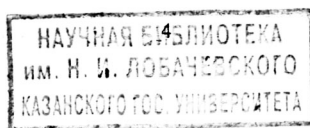
Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 04-03-32512, 07-03-00863а).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 143 страницах, содержит 7 таблиц, 21 рисунок, 11 схем; состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, насчитывающего 165 наименований.

Научным консультантом по выполнению эксперимента и обсуждения раздела 4 является ассистент кафедры неорганической химии КГТУ, к.х.н. Гусева Елена Викторовна.

Основное содержание работы

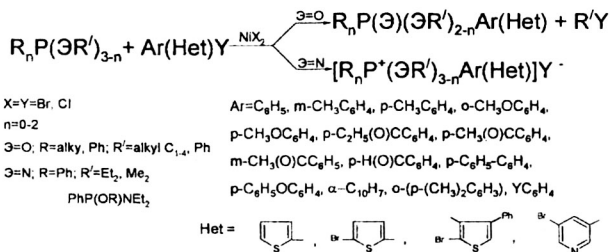
В рамках настоящей работы мы используем два основных подхода к функционализации калликс[4]резорцинов по нижнему и верхнему ободу: 1) использование готовой калликсареновой матрицы, как синтетической платформы, для



введения фосфорсодержащей группы: 2) синтез фосфорсодержащих каликс-[4]резорцинов конденсацией резорцина и его производных с *para*-фосфорилированными бензальдегидами.

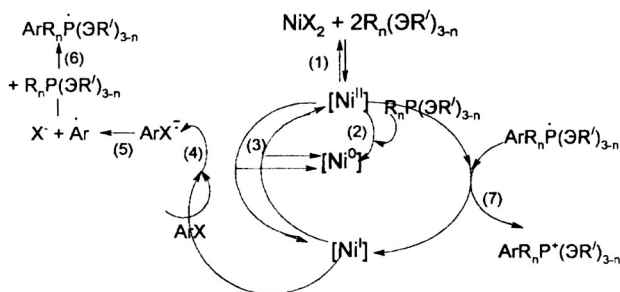
Предлагаемые подходы базируются на использовании разработанных ранее в нашей лаборатории методов введения фосфорсодержащих фрагментов различного строения в ароматические системы. На примере взаимодействия арил(гетерил)галогенидов с производными Р(III) в присутствии солей переходных металлов была показана возможность получения труднодоступных фосфорорганических соединений со связью фосфор-арил. Данный процесс относится к реакциям ароматического нуклеофильного замещения и к настоящему времени успешно апробирован на различных ароматических системах (схема 1) (Сентемов В.В., Красильникова Е.А., Бердник И.В., Ильясов А.В., Зыкова Т.В. ЖОХ, 1989, 59, 2508-2511; Красильникова Е.А., Сентемов В.В., Гаврилова Е.Л., ЖОХ, 1993, 63, 48-52).

Схема 1.



По характеру исходных реагентов и продуктов реакции мы можем рассматривать эту реакцию, как вариант каталитической реакции Арбузова. Авторы показали, что реакция является примером металлокомплексного катализа, и впервые предложили детальное описание механизма реакции, который представляет собой сложный многостадийный циклический процесс с участием комплексов никеля в различных степенях окисления (схема 2). Каждая стадия цикла либо доказана экспериментально, либо имеет аналогию в литературе.

Схема 2.



1 и 2 стадия – образование предкатализатора - комплексных соединений Ni(II) и Ni(0) с производными кислот Р(III).

3 стадия – образование катализатора – сопорционированием комплексных соединений Ni(II) и Ni(0) приводящее к образованию координационно ненасыщенных соединений Ni(I).

4 стадия - активация арилгалогенида за счет переноса одного электрона с металла на молекулу арилгалогенида и образование анион-радикала.

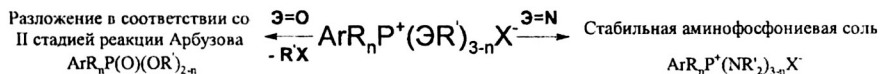
5 стадия – распад анион радикала на анион и арильный радикал. Особенностью данных радикальных процессов является то, что все стадии протекают во внутренней сфере комплексного соединения.

6 стадия – процесс внутрисферного сочетания арильного радикала с координированной молекулой лиганда и образование фосфоранильного радикала

7 стадия – окисление фосфоранильного радикала под действием комплекса Ni(II) с образованием комплексной квазифосфониевой соли и регенерация катализатора соединения Ni(I).

Комплексная квазифосфониевая соль образованная на стадии 7 в зависимости от Э дает два типа продуктов (схема 3):

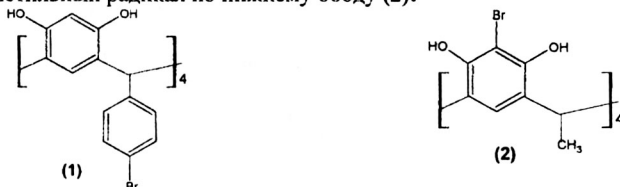
Схема 3.



1. Синтез Р-функционализированных каликс[4]резорцинов фосфорилированием готовой каликс[4]резорциновой матрицы.

1.1. Синтез исходной каликс[4]резорциновой матрицы.

В качестве объектов исследования нами были выбраны каликс[4]резорцины несущие *para*-бромфенильный радикал по нижнему ободу (1) и каликс[4]резорцин имеющий в *ortho*-положении по отношению к гидроксильным группам атом брома и несущий метильный радикал по нижнему ободу (2):



Продукт конденсации резорцина и 4-бромбензальдегида (1) может существовать в виде двух диастереомеров в конформации «конус» и «кресло» и конфигурации: *cis-cis-cis* (ccc) с симметрией C_{4v} и *cis-trans-trans* (ctt) с симметрией C_{2h} , соответственно. Нами разработана методика выделения конформационных изомеров соединения (1) в индивидуальном виде.

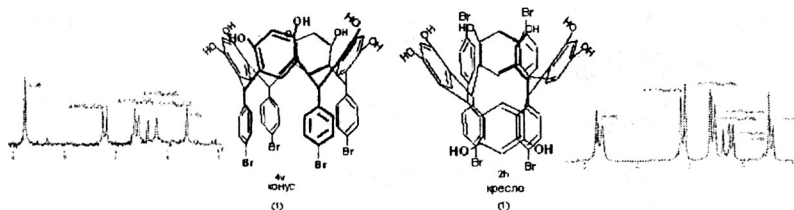


Рисунок 1. Фрагменты ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) спектров каликс[4]резорцина (1) в конформации «конус» и «кресло».

В ЯМР ^1H спектре соединения (1) в конформации «конус» и конфигурации *ссс* наблюдается только один набор сигналов конформационно зависимых *орто* и *мета*-протонов резорцинольного кольца в области 6.21 м.д. и 6.35 м.д., соответственно. В спектре соединения (1) в конформации «кресло» и конфигурации *стt* наблюдается удвоение сигналов *орто* и *мета*-протонов резорцинольного кольца, которые проявляются в виде двух синглетов в области 5.45, 6.15 м.д. и 6.25, 6.45 м.д., соответственно.

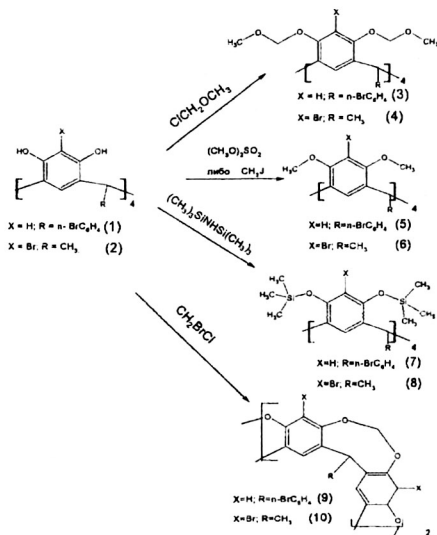
Из литературы известно, что для определения конфигурации каликс[4]резорцинов можно успешно использовать наряду с ЯМР-спектроскопией и ИК-спектроскопией. Так, в области $870\text{--}820\text{ см}^{-1}$ характерной для колебаний $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{COC})$, $\nu(\text{CC})$ для *ссс*-изомера наблюдается полоса комплексных перекрывающихся колебаний, в то время как для *стt*-изомера в этой же области наблюдается два максимума полос поглощения. В области ИК спектра $1170\text{--}1140\text{ см}^{-1}$ характерной для колебаний $\nu(\text{Ar})$, $\nu(\text{CH})$ от CH , $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$ для *ссс*-изомера проявляется триплетная полоса поглощения, в то время как для *стt*-изомера наблюдается дуплетный сигнал.

Каликс[4]резорцин (2) существует в конформации «конус».

1.2. Защита гидроксильных групп каликс[4]резорцинов.

Гидроксильные группы бромсодержащих каликс[4]резорцинов (1, 2) представляют собой дополнительный реакционный центр в реакциях с эфирами и амидами кислот P(III). Известно, что каликс[4]резорцины взаимодействуют с производными кислот P(III) по гидроксильным группам с образованием кавитандов. Поэтому, введение бромсодержащих каликс[4]резорцинов (1, 2) в реакцию фосфорилирования производными кислот P(III) требует защиты гидроксильных групп. Для защиты гидроксильных групп бромсодержащих каликс[4]резорцинов (1, 2) нами были использованы следующие реагенты: хлорметилловый эфир, диметилсульфат, йодистый метил, гексаметилдисилозан и бромхлорметан (схема 4).

Схема 4.



Триметилсилиловый эфир (7) был получен как в конформации «конус», так и в конформации «кресло». Соединение (7) в конформации «конус» было исследовано методом РСА. Геометрия молекулы в кристалле приведена на рисунке 2.

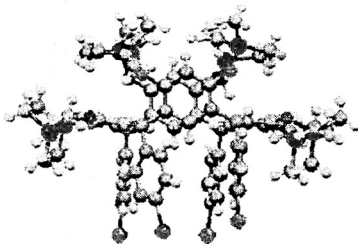


Рисунок 2. Геометрия молекулы в кристалле каликс[4]резорцина (7) в конформации «конус» вид сбоку.

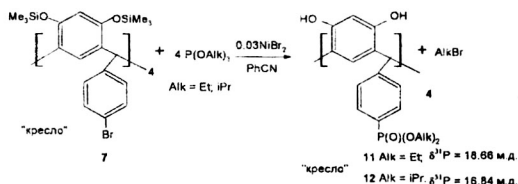
Рентгеноструктурный анализ показал, что структура соединения представляет собой «развернутый конус» (1,3 дипланарная конформация): два противоположных резорцинольных кольца компланарны и находятся в одной плоскости, два других перпендикулярны этой плоскости. Четыре *para*-бромфенильных радикала направлены вниз.

На основании исследованных методов введения защитных групп был сделан следующий вывод: нашим требованиям максимально удовлетворяет метод силильной защиты. Этот метод характеризуется простотой синтеза, легкостью выделения продукта и хорошим выходом. Важной особенностью является то, что силильную защиту можно ввести и удалить в мягких условиях.

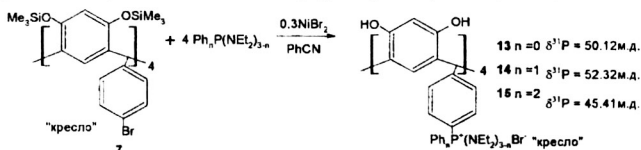
1.3. Фосфорилирование каликс[4]резорциновой матрицы по нижнему ободу.

Нами были исследованы следующие системы: 1) каликс[4]резорцин (7) в конформации «конус» и «кресло», в качестве фосфорилирующих реагентов - триалкилфосфиты, амиды кислот P(III); 2) каликс[4]резорцин (1) в конформации «конус» и «кресло», в качестве фосфорилирующего реагента - трифенилфосфин. Взаимодействие изомера «конус» с производными P(III) приводит к образованию смеси, которую нам не удалось разделить. Мы полагаем, что причина не реакционной способности изомера «конус» заключается в следующем: четыре *para*-бромфенильных кольца молекулы образуют делокализованную систему (рисунок 2) за счет π - π взаимодействия ароматических колец. Не спаренный электрон анион-радикала, образующегося на стадии 4 механизма реакции (схема 2), делокализуется на π -орбиталях четырех ароматических колец. Данный процесс приводит к значительному увеличению устойчивости анион-радикала и отщепление галогена от анион-радикала не происходит или происходит частично. В изомере «кресло» подобной делокализации не наблюдается – два *para*-бромфенильных кольца располагаются над плоскостью проходящей через углероды метиновых групп, два других под плоскостью. Фосфорилирование протекает гладко, по всем четырем ароматическим кольцам.

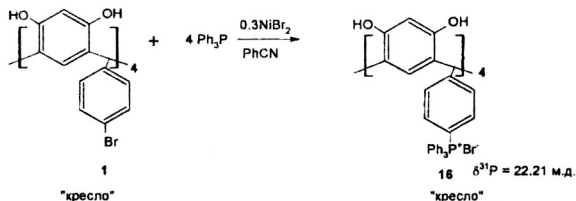
Реакцией соединения (7) с триалкилфосфитами были получены фосфориларильные производные каликс[4]резорцинов (11) и (12).



Реакцией соединения (7) с амидами кислот P(III) были получены амидо-фосфоноиларилные производные калекс[4]резорцинарен (13-15).



Реакцией соединения (1) с трифенилфосфином была получена фосфониевая соль (16).

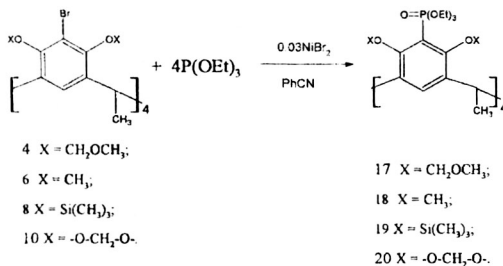


Характерной особенностью всех выше описанных реакций является изменение окраски реакционной смеси свидетельствующее об образовании промежуточных комплексов никеля в соответствии с предложенным ранее механизмом реакции. Так, в момент смешения производных P(III) с калекс[4]резорцином окраска реакционной смеси становится красно-бурой, что соотносится с образованием плоско-квадратных комплексов Ni^{II} (стадия 1 каталитического цикла, схема 2). После, в среднем 3 часов перемешивания реакционная смесь приобретала изумрудно-зеленый цвет, что соответствует окраске квазифосфониевой соли (стадия 7 каталитического цикла, схема 2). Квазифосфониевая соль в зависимости от природы производного P(III) дает два типа продуктов (схема 3). Так, в случае соединений (11, 12) зеленая окраска реакционной смеси переходила в бледно-желтую, что соответствует стадии разрушения квазифосфониевой соли до фосфонатов, которые, как правило, не окрашены. В случае соединений (13-16) зеленая окраска реакционной смеси сохранялась. Бромид никеля отмывали из реакционных смесей соединений (11-16) водой. Мы полагаем, что триметилсилильные группы отщепляются именно на стадии обработки реакционной массы водой. В ЯМР ^1H спектрах сырых продуктов (11-15) наблюдаются остаточные сигналы триметилсилильных групп в области 0.1 м.д. Для окончательного снятия силильной защиты сырой продукт кипятили в этиловом спирте и высаживали либо в диэтиловый эфир, либо в гексан. Строение выделенных соединений (11-16) изучено методами ЯМР ^{31}P , ^1H , ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

1.4. Фосфорилирование верхнего обода каликс[4]резорциновой матрицы.

Реакции нуклеофильного замещения в *орто*-положение каликс[4]резорцинов, как метод функционализации по верхнему ободу, изучены мало. Ранее в нашей лаборатории была показана принципиальная возможность получения первых представителей фосфониевых производных каликс[4]резорцинов. (А.Н. Григорьева, А.Р. Бурилов, Е.Л. Гаврилова, Е.А. Красильникова, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов ЖОХ, 199, Т. 6, С.336).

В качестве объектов исследования были выбраны соединения (4, 6, 8, 10) которые вводились в каталитическую реакцию Арбузова с триэтилфосфитом:



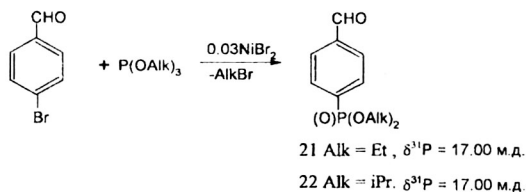
К сожалению, нам не удалось подобрать условий для получения продуктов (17-20). В ЯМР ³¹P спектрах реакционных смесей основным резонансным сигналом был сигнал в области -1.1 м.д., который соотносится с окисленной формой триэтилфосфита. Непрореагировавшие каликс[4]резорцины (4, 6, 8, 10) были выделены из реакционной массы. Основной причиной неудавшейся попытки ввести фосфорный фрагмент по верхнему ободу каликс[4]резорцинов, вероятно, является стерическое влияние групп (отличных от гидроксильной) в *орто*-положении по отношению к атому брома. Влияние стерического фактора при фосфорилировании замещенных бромбензолов было отмечено ранее. Реакция фосфорилирования каликс[4]резорцинов по верхнему ободу остается предметом дальнейшего исследования.

2. Синтез фосфорилированных каликс[4]резорцинов реакцией конденсации резорцина и его производных с *para*-фосфорилированными бензальдегидами.

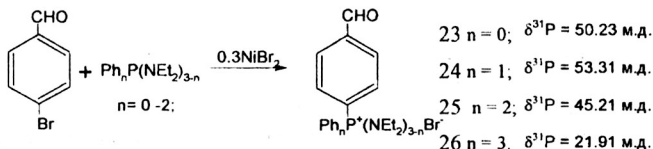
Взаимодействие полифенолов с альдегидами и их производными – наиболее широко используемый подход к формированию каликсареновой матрицы. В литературе отсутствуют сведения о каликс[4]резорцинах, несущих фосфорсодержащие функциональные заместители по нижнему ободу путем взаимодействия резорцина с ароматическими фосфорсодержащими альдегидами. В данном разделе мы описываем синтез фосфорилированных в *para*-положение бензальдегидов и их использование в реакции конденсации с резорцином и его производными. Фосфорсодержащие ароматические альдегиды были синтезированы каталитической реакцией Арбузова. Каталитическая реакция Арбузова хорошо изучена на простых ароматических системах, однако бензальдегиды в этой реакции не исследовались.

2.1. Синтез фосфорсодержащих бензальдегидов.

Реакцией *para*-бромбензальдегида с триэтилфосфитом и триизопропилфосфитом нами были получены соединения (21 и 22), соответственно.



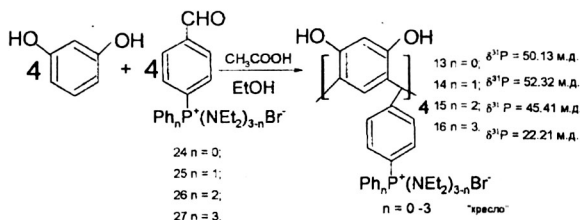
Взаимодействием *para*-бромбензальдегида с амидами кислот P(III) общей формулы $\text{Ph}_n\text{P}(\text{NEt}_2)_{3-n}$ и PPh_3 были получены соли (23-26).



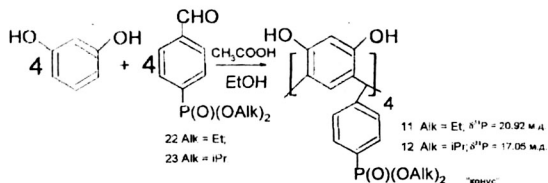
Строение выделенных соединений (21-26) изучено методами ЯМР ^{31}P , ^1H , ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

2.2. Конденсация резорцина и его производных с *para*-фосфорилированными бензальдегидами.

Фосфорсодержащие бензальдегиды (21-26) были введены в конденсацию с резорцином. В реакциях конденсации резорцина с трифенил-4-формилфосфоний бромидом (26) и аминофосфониевыми солями (23-25) мы выделили макроциклы (13-16) в конформации «кресло» и конфигурации *cis*. В ЯМР ^1H спектрах данных соединений наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых *орто* и *мета*-ароматических протонов резорцинольного кольца. В ИК-спектрах каликс[4]резорцинов (13-16) в областях 870-820 и 1180-1140 cm^{-1} , которые являются конфигурационно зависимыми, мы наблюдаем набор полос поглощения характерный для конфигурации *cis*. Спектральные и аналитические данные соединений (13-16) полностью совпадают с данными каликс[4]резорцинов полученных фосфорилированием готовой каликсареновой матрицы (раздел 1.3.)



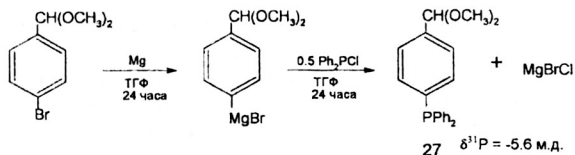
Конденсация резорцина с О,О-диалкил-4-формилфенилфосфонатами (21, 22) приводит к образованию продуктов (11, 12). На основании данных ИК, ЯМР ^1H – спектроскопии полученным соединениям (11, 12) приписана структура в конформации «конус». Найдено, что структура исходного полифенола практически не влияет на химический сдвиг ядер фосфора: $\delta^{31}\text{P}$ соединений (11, 12) в конформации «конус» и «кресло» (раздел 1.3.) одинаковы.



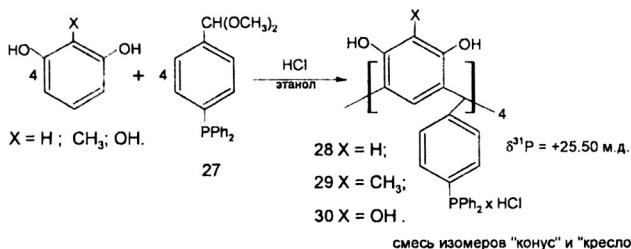
Мы полагаем, что на направление конденсации оказывает влияние природа донорно-акцепторных свойств заместителя в *para*-положении бензальдегида: увеличение электроно-акцепторных свойств заместителя увеличивает возможность реализации в конформации «кресло».

2.3. Конденсация резорцина и его производных с *para*-фосфорилированным ацеталем бензальдегида.

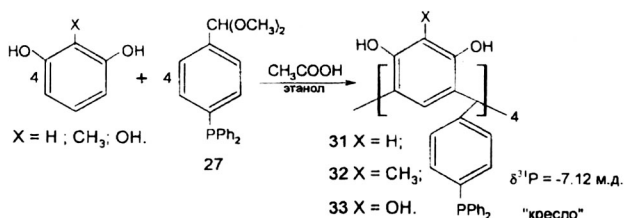
Наиболее интересными с точки зрения реакционной способности в реакциях комплексообразования являются соединения трехкоординированного фосфора. С целью синтеза макроциклов несущих по нижнему ободу молекулы P(III)-фрагмент нами в качестве реагента для конденсации с резорцином был использован диметилвый ацеталь 4-дифенилфосфинобензальдегида (27):



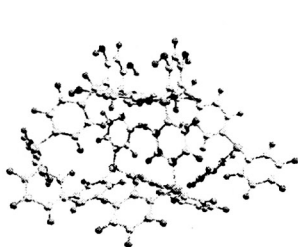
Полученный диметилвый ацеталь 4-дифенилфосфинобензальдегида (27) был введен в конденсацию с резорцином, метилрезорцином, пирогаллолом. Макроциклы синтезированные в присутствии каталитических количеств соляной кислоты в водно-этанольном растворе представляют собой солевую структуру (28-30).



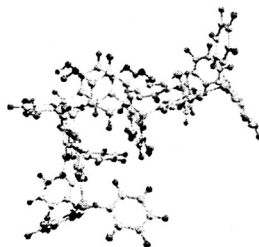
Макроциклы (31-33) синтезированные в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты в этаноле были выделены в виде структуры с четырьмя дифенилфосфинофенильными фрагментами по нижнему ободу молекулы.



Необходимо отметить, что условия выделения соединений (28-30) и (31-33) отличаются. Так, макроциклы (28-30) начинают осаждаться из реакционной смеси практически сразу после смешения реагентов. Макроциклы (31-33) не осаждались из реакционной смеси после 60 часов перемешивания, они были выделены после полного удаления растворителя из реакционной смеси и декантирования сухого остатка диэтиловым эфиром. По данным ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии, ТСХ соединения (28-30) представляют собой смесь изомеров «конус» и «кресло». Попытки разделить смесь изомеров методом перекристаллизации или путем деления на хроматографической колонке не увенчались успехом. Исследование соединений (31-33) методами ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии указывает на конформацию «кресло». Действительно, математическое моделирование соединения (31) в конформации «конус» и в конформации «кресло» с использованием квантово механических расчетов Хартри – Фока (uhf/LanL2DZ) в Gaussian 98 показано, что конформация «кресло» является более низкой по энергии, по данным расчетов выигрыш в энергии составляет 8.567 кДж/моль (рисунок 3).



Конформация соединения (31)
«конус» $E = 489,694 \text{ кДж/моль}$



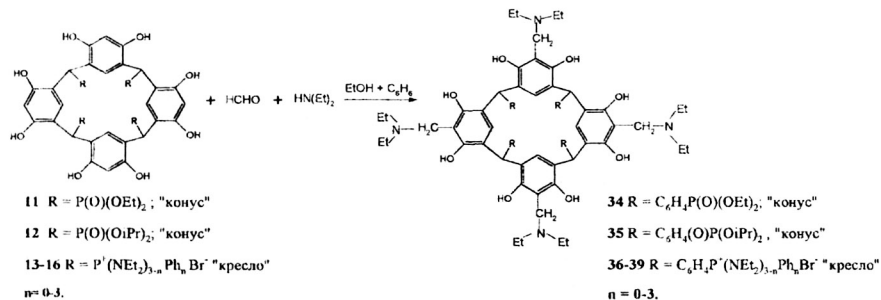
Конформация соединения (31)
«кресло» $E = 481,127 \text{ кДж/моль}$

Рисунок 3. Конформации «конус» и «кресло» соединения (31) с использованием квантово механических расчетов.

3. N-функционализация каликс[4]резорцинов фосфорилированных по нижнему ободу молекулы.

Каликс[4]резорцины, несущие фосфорсодержащие группы по нижнему ободу, представляют собой соединения обладающие возможностью дальнейшей функционализации по верхнему ободу. В разделе 1.4. нами было показано, что введение фосфорсодержащего фрагмента по верхнему ободу молекулы представляет значительные трудности, поэтому был выбран путь функционализации резорцинольных колец каликс[4]резорцинов (11-16) аминотимированием по Манниху. Реакция

Манниха является одним из наиболее простых и удобных методов введения азотсодержащего фрагмента в каликс[4]резорциновую матрицу. В литературе нет примеров синтеза каликс[4]резорцинов, содержащих по нижнему ободу фосфорсодержащие фрагменты, а по верхнему аминотетилированные группы. Нами была проведена серия реакций каликс[4]резорцинов (11-16) с диэтиламино в условиях реакции Манниха.



Строение выделенных соединений (34-39) исследовано методами ЯМР ¹H, ³¹P, ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

Синтезированные соединения (34-39) представляют собой новый тип полидентантных лигандов с различным характером донорных центров для реакций комплексообразования с переходными металлами.

4. Исследование реакции комплексообразования фосфорилированных каликс[4]резорцинов с солями Pd(II) и Pt(II), Rh (II), и (III).

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о всё возрастающем интересе исследователей к созданию супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем на основе макроциклических рецепторов. Поэтому изучение процесса комплексообразования фосфорсодержащих каликс[4]резорцинов с соединениями переходных металлов представляется актуальным.

Нами была изучена комплексообразующая способность макроциклических лигандов (31, 11, 34) по отношению к солям Pt(II), Pd(II), Rh (II), Rh (III) и были получены предварительные данные о типах образующихся комплексов.

Каликс[4]резорцин (31) является тетрадентатным P(III) содержащим лигандом. Как было показано ранее каликс[4]резорцин (31) существует в конформации «кресло», в которой, два координационных центра расположены над плоскостью проходящей через углероды метиновых групп, а два других – под плоскостью. При взаимодействии каликс[4]резорцина (31) с K₂PtCl₄, K₂PdCl₄, Rh₂(CH₃COO)₄ · 2H₂O, RhCl₃ · 3H₂O были выделены устойчивые комплексные соединения (40, 41, 42, 43), соответственно. Некоторые характеристики приведены в таблице 1.

В электронных спектрах поглощения (40-43) наблюдается сдвиг полосы переноса заряда в коротковолновую область относительно полос свободных лигандов, что свидетельствует о процессе комплексообразования. Кондуктометрические измерения электропроводности комплексов (40-43) дают невысокие значения, что указывает на не ионный характер соединения. Отсутствие сигналов исходного лиганда в спектрах ЯМР ³¹P указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора

макроцикла (31). Наличие одного резонансного сигнала фосфора говорит о симметричном строении продуктов координации.

Таблица 1. Характеристики комплексов (40, 41, 42, 43).

№	Соотношения лиганд:металл	ЯМР ^{31}P		ИК: ν , см^{-1}				Электропро- водность, μS (ДМСО)
		δ_{P} , м.д.	$^1J_{\text{Pt-P}}$, Гц	(M-P)	(M-O)	(M-Cl _{term})	(M- μ -Cl)	
40	1:2	26.67	3600	537		348, 323		70
41	1:6	25.85		540		332	275-280	40
42	1:4	25.00		540, 488, 415, 409	378, 336			20
43	1:2	25.27		540		339, 280	371, 384, 291, 288	15

Большая величина КССВ $^1J_{\text{Pt-P}}$ (3600 Гц) наблюдаемая в спектре платинового комплекса (40) свидетельствует о *цис*-конфигурации плоско-квадратного координационного узла. С *цис*-конфигурацией комплекса (40) согласуются данные ИК-спектроскопии: в длинноволновой области (400-200 см^{-1}) присутствуют полосы колебаний характерные для *цис*- PtCl_2 – фрагментов. В УФ спектре комплекса (40) в области 195-250, 320-400, 450, 600 нм наблюдаются полосы поглощения характерные для комплексных соединений Pt(II). Исходя из состава и данных ЯМР ^{31}P , УФ, ИК-спектроскопии можно предположить, что комплекс (40) является биядерным и имеет симметричное строение (рисунк 4).

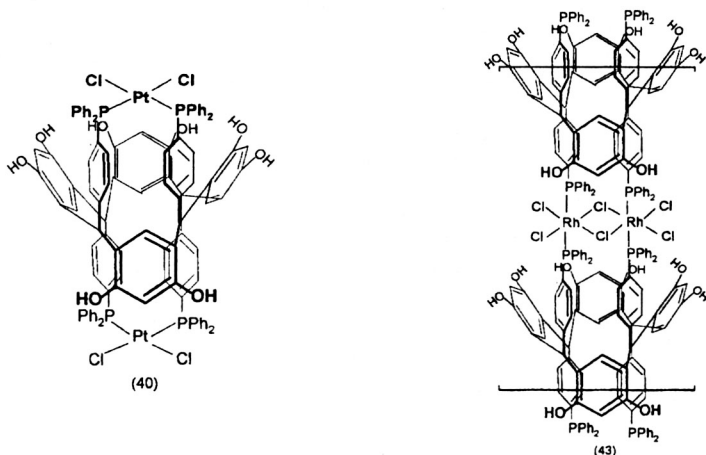


Рисунок 4. Предположительное строение комплексов 40 и 43.

В УФ спектре комплекса (41) в области 195-250, 340, 450-500, 600 нм наблюдаются полосы поглощения характерные для комплексных соединений Pd(II). В ИК-спектре комплекса (41) в длинноволновой области (400-200 см^{-1}) присутствуют полосы колебаний характерные как для терминальных связей PdCl , так и для мостиковых. На основании имеющихся данных можно предположить, что 6 атомов

палладия данного комплекса образуют кластерную структуру - гексаэдр. Структура $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ является устойчивой частицей, в которой палладий имеет степень окисления +2, однако палладий имеет вакантные орбитали для образования донорно-акцепторных связей с атомами фосфора. Наиболее вероятной структурой комплексного соединения нам представляется структура, в которой кластер - гексаэдр палладия межмолекулярно связывает атомы фосфора расположенные над плоскостью одной молекулы лиганда (31) и под плоскостью другой молекулы лиганда (31).

В УФ спектре комплекса (42) присутствует полоса поглощения с максимумом при 530 нм, что свидетельствует о сохранении связи Rh-Rh. В ИК спектре комплекса (43) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний группы Rh-O. Исследование методом ЭПР спектроскопии свидетельствует о диамагнетизме соединения (42). Совокупность имеющихся данных позволяет предположить, что биядерная структура «фонарик» сохраняется. Очевидно комплекс (43) имеет симметричную структуру, в которой ацетат Rh(II) внедряется между донорными атомами фосфора расположенными в верхней и нижней части молекулы лиганда (31) с замещением молекул воды по аксиальной оси в ацетате родия (II) на атомы фосфора.

В УФ спектре комплекса (43) в области 220-670 нм присутствуют полосы поглощения характерные для соединения Rh(III). В ИК спектре в области 400-200 см^{-1} наблюдаются полосы колебания как терминальных, так и мостиковых связей RhCl , полосы поглощения колебаний координационно связанной воды отсутствуют. С учетом имеющихся данных предполагаемое строение координационного узла линейного супрамолекулярного комплекса (43) представлено на рисунке 4.

При взаимодействии каликс[4]резорцина (11) в конформации «конус» и его аминотетраацетатного производного (34) с тетраацетатом родия (II) были выделены устойчивые комплексные соединения (44, 45), элементный анализ которых, соответствует составу лиганд металл 1:4. Каликс[4]резорцин (11) является однородным тетраденантным лигандом, в котором в качестве координационных центров может выступать различное количество фосфорильных групп. Каликс[4]резорцин (34) является полиденантным лигандом с различным характером координационных центров (4 фосфорильные группы по нижнему и 4 аминотетраацетатные группы по верхнему ободу). Выделенные комплексные соединения (44, 45) были исследованы методами ЯМР ^{31}P , УФ, ИК, ЭПР-спектроскопии. В ЯМР ^{31}P спектрах соединений (44, 45) наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области 18.99 м.д., и 18.56 м.д., соответственно, смещенные в слабое поле по сравнению с сигналом исходных лигандов (11, 34), что указывает на участие в комплексообразовании всех четырех фосфорильных групп с образованием связи одного типа. Кондуктометрические измерения электропроводности комплексов (44, 45) дают низкое значение $17 \div 20 \mu\text{S}$, что указывает на их не ионный характер. Исследование методом ЭПР свидетельствуют о диамагнитном характере комплексов (44, 45). Основными аналитическими полосами в ИК спектре для лигандов (11, 34) являются полосы поглощения, связанные с колебаниями фосфорильной группы, ее окружения, аминогрупп. Известно, что на частоту поглощения и интенсивность данных полос влияет процесс комплексообразования. В спектрах комплексов (44, 45) частота $\nu(\text{P=O})$ возрастает на 6 см^{-1} и приобретает значение 1215 см^{-1} , в то время как в ИК спектре комплекса (45) частоты скелетных колебаний связей C-N практически не претерпевают изменений, что свидетельствует о не участии аминогрупп в процессе координации. В длинноволновой области ИК спектров комплексов (44, 45) наблюдаются полосы поглощения $\nu_{\text{AS}}(\text{Rh-O})$ 348 см^{-1} , $\nu_{\text{S}}(\text{Rh-O})$: 358, 382 см^{-1} , полосы поглощения $\nu_{\text{AS}}(\text{CCO})$, $\nu_{\text{S}}(\text{CCO})$, $\delta(\text{OCO})$ комплексов (44, 45) наблюдаются в области:

1576, 1420, 704 см^{-1} , соответственно, таким образом, замещение карбоксилатных мостиков в аксиальной или экваториальной плоскости не происходит. Сходство ИК-спектров соединений (44, 45) свидетельствует об их близком конформационном строении. Таким образом, координация лиганда (34) с разнородными донорными центрами с тетраацетатом родия (II) протекает по кислороду фосфорильной группы. Данные физико-химических исследований и элементного анализа позволяют предположить, что при комплексообразовании соединений (11, 34) с тетраацетатом родия (II) образуется разветвленная супрамолекулярная структура, в которой две фосфорильные группы (11, 34) внутримолекулярно координируются с двумя атомами родия в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса, внедренного по нижнему ободу конуса. Две другие фосфорильные группы связывают молекулы тетрамеров через связь Rh-Rh межмолекулярно, координируясь с двумя атомами родия двух других молекул ацетата родия (II).

При взаимодействии каликс[4]резорцина (11) в конформации «конус» и его аминотетраацетатного производного (34) с трихлоридом родия (III) были выделены устойчивые комплексные соединения (46, 47) элементный анализ которых соответствует составу лиганд металл 1:2. Выделенные комплексные соединения (46, 47) были исследованы методами ЯМР ^{31}P , УФ, ИК, ЭПР-спектроскопии. В ЯМР ^{31}P спектрах соединений (46, 47) наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области 18.32 м.д., смещенный в слабое поле по сравнению с сигналом исходных лигандов (11, 34), что указывает на участие в комплексообразовании всех четырех фосфорильных групп с образованием связи одного типа. Кондуктометрические измерения электропроводности комплексов (46, 47) дают низкое значение $15\div 17\ \mu\text{S}$, что указывает на их не ионный характер. Исходное соединение родия (III) - $\text{RhCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ содержит два типа лигандов – галогенид-ионы и молекулы воды. Электронный спектр исходного $\text{RhCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ в видимой области содержит две полосы поглощения: 526, 416 нм, в спектре комплексов (46, 47) расщепление данных полос поглощения свидетельствует о понижении симметрии и, следовательно, замещении части лигандов в исходном комплексе родия (III). В ИК-спектрах комплексов (46, 47) частота $\nu(\text{P}=\text{O})$ групп возрастает на $8\ \text{см}^{-1}$ и приобретает значение $1217\ \text{см}^{-1}$. В ИК спектре комплекса (47) частоты скелетных колебаний связей C-N практически не претерпевают изменений, что свидетельствует о не участии аминогрупп в процессе координации. В длинноволновой области ($200\text{--}600\ \text{см}^{-1}$) для комплексов (46, 47) наблюдаются полосы поглощения характерные как для терминальных связей $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$: $332, 275\ \text{см}^{-1}$, так и для мостиковых связей $\nu(\text{Rh}-\mu\text{-Cl})$: $363, 292\ \text{см}^{-1}$, полосы поглощения координационно связанной воды отсутствуют. Сходство ИК спектров соединений (44, 45) свидетельствует об их близком конформационном строении. Таким образом, на основании ЯМР ^{31}P , ИК, УФ-спектроскопии и данных элементного анализа мы предполагаем, что комплексы (46, 47) представляют собой супрамолекулярную структуру в которой фрагмент полимерной цепочки трихлорида родия внедряется в полость образованную четырьмя фосфоноиларильными радикалами. Атомы кислорода четырех фосфорильных групп координируются с двумя атомами родия димерной цепочки RhCl_3 вытесняя воду.

Таким образом, при координации с солями Pd(II) и Pt(II), Rh (II), и Rh(III) каликс[4]резорцины (11, 31, 34) выступают как тетрадентатные лиганды, в которых донорными центрами являются или атомы фосфора (31), или кислороды фосфорильных групп (11, 34). При этом координация (34) с солями Rh (II, III) протекает исключительно по кислороду фосфорильной группы. Данный факт вероятно связано с различием стабилизирующих свойств координационных центров:

диэтоксифосфорильной и аминотильной группы. Кроме того, мы полагаем, что на процесс комплексообразования оказывает влияние упаковка лиганда в растворе. По-видимому, (34) в растворе представляет собой мицеллярную систему, внешняя сфера которой образована фосфорильными группами, а внутренняя сфера образована аминогруппами. Подобная упаковка делает атом азота аминогруппы не доступным для координации.

Основные результаты и выводы

1. Новый класс С-фосфорилированных каликс[4]резорцинов получен реализацией двух подходов: 1) реакцией кислотно-катализируемой конденсации резорцина и его производных с новыми электрофильными реагентами – фосфорсодержащими бензальдегидами и диметилловым ацеталем бензальдегида; 2) фосфорилированием бромкаликс[4]резорциновой матрицы производными Р(III) по схеме каталитической реакции Арбузова.
2. Установлено, что конформация продуктов конденсации зависит от электроноакцепторных свойств фосфорного заместителя в электрофильном реагенте. Показано, что использование в конденсации бензальдегидов, имеющих в *пара*-положении аминифосфониевые и фосфониевые фрагменты приводит к образованию стереоизомера в конформации «кресло», в то время как использование бензальдегидов, имеющих в *пара*-положении фосфонатные группы приводит к образованию стереоизомера в конформации «конус».
3. С целью осуществления фосфорилирования бромкаликсрезорциновой матрицы эфирами и амидами кислот Р(III), было проведено систематическое исследование защиты гидроксильных групп резорцинольных колец. Найдено, что триметилсилиловые эфирные группы являются наиболее подходящими защитными группами. Показано, что фосфорилирование триметилсилиловых эфиров бромкаликс[4]резорцинов существенно зависит от конформации исходного каликс[4]резорцина: фосфорилированию подвергаются только изомер в конформации «кресло».
4. Установлено, что на фосфорилирование каликс[4]резорцинов бромированных в орто-положение резорцинольного ядра оказывает влияние стерический фактор защитных групп. Показано, что защита гидроксильных групп резорцинольного кольца препятствует введению фосфорсодержащего фрагмента.
5. Синтезирован новый класс азот, фосфор-содержащих каликс[4]резорцинов - диалкиламинометилированных по верхнему ободу молекулы и несущих по нижнему ободу молекулы фосфониольные и фосфониофенильные фрагменты.
6. Впервые получены комплексные соединения Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III) нового типа на базе каликс[4]резорцинов несущих фосфиновые и диэтилфосфонатные фрагменты по нижнему ободу молекулы. Последние реагируют с солями Pt(II), Pd(II), Rh(II), Rh(III) как тетрадентатные лиганды, образуя соответствующие полиядерные комплексы. Показано, что полидентатные лиганды с различным характером донорных центров – Р, N- функционализированные каликс[4]резорцины реагируют с ионами металлов как тетрадентатные лиганды с участием фосфорсодержащей группы.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. Шаталова Н.И. Каликс[4]резорцины с *п*-аммонифенильными заместителями на нижнем ободе молекулы / Н.И. Шаталова, Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, А.Р. Бурилов, Л.Е. Фосс, М.А. Пудовик, Е.А. Красильникова, А.И. Коновалов // Журнал Общей Химии. - 2005. - Т.75. - Вып.8. - С. 1398-1399.
2. Наумова А.А. Изучение комплексообразования трихлорида родия с каликс[4]резорцинами, функционализированными по верхнему и нижнему ободу Р,N-содержащими фрагментами / А.А. Наумова, Е.В. Гусева, Е.Л. Гаврилова, Н.И. Шаталова, Е.А. Красильникова, Д.Т. Каримова // Вестник КГТУ. - 2007. - № 3-4. - С.34-36.
3. Гаврилова Е.Л. Синтез каликс[4]резорцинов с фосфориларильными заместителями на нижнем ободе молекулы / Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, Е.А. Красильникова, А.И. Коновалов // Известия Академии Наук. Серия Химическая. - 2007. - №11, - С. 2269-2271.
4. Gavrilova E.L. The new tipe of calix[4]resorcines bearing phosphonates and phosphonium fragments at the lower rim / E.L.Gavrilova, A.A. Naumova, N.I. Shatalova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, E.A. Krasil'nikova, A.I. Konovalov. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. - 2008. V. 183. № 2. - P. 561-565.
5. Архипов В.П. Мицеллообразование каликс[4]аренов в органических растворителях / В.П. Архипов, З.Ш. Идиятуллин, Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова. // Структура и динамика молекулярных систем. - Яльчик. - 2002. - Сборник статей. - С. 27-30.
6. Архипов В.П. Мицеллообразование в растворах функционализированных каликс[4]аренов / В.П. Архипов, З.Ш. Идиятуллин, Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, Н.И. Шаталова, Е.А. Красильникова // Структура и динамика молекулярных систем. - Яльчик. - 2005. - Сборник статей. - С. 26-29.
7. Шаталова Н.И. Получение силилированных производных каликс[4]резорцинаренов / Н.И. Шаталова, А.А. Наумова, Е.Л. Гаврилова, Е.А.Красильникова. // V молодёжная научная школа-конференция по Органической химии. - Екатеринбург. - 2002. - С. 483.
8. Наумова А.А. Фосфорилирование каликс[4]резорцинаренов и их производные / А.А. Наумова, Шаталова Н.И., Э.В. Умнов, Е.Л. Гаврилова, Е.А.Красильникова. // V молодёжная научная школа-конференция по Органической химии. - Екатеринбург. - 2002. - С. 315.
9. Гаврилова Е.Л. Фосфорилирование каликс[4]резорцинаренов и их силилированных производных. / Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, Шаталова, Е.А. Красильникова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов. // 13-я международная конференция по химии соединений фосфора. 4-й международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи». - Санкт-Петербург. - 2002. - С. 219.
10. Наумова А.А. Синтез нового типа каликс[4]резорцинаренов фосфорилированных по нижнему ободу / А.А. Наумова, Е.Л. Гаврилова // II Республиканская школа студентов и аспирантов «жить в XXI веке». - Казань. - 2003г. - С.7.
11. Gavrilova E.L. Synthesis of the low and upper rim phosphorus phunctionalized calyx[4]resorcinearenes. / E.L.Gavrilova, A.A. Naumova, E.A. Krasilnikova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, A.I. Konovalov. // Third International symposium Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. - Kazan. - 2004. - P. 85.

12. Шаталова Н.И. Синтез каликс[4]резорцинов фосфор. азотфункционализированных по нижнему ободу./ Н.И. Шаталова, А.А. Наумова, М.В. Колесникова, Е.Л. Гаврилова, Е.А. Красильникова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов.// VIII научная школа – конференция по органической химии. – Казань. - 2005. - С.109.
13. Naumova A.A. Calix[4]resorcinearenes modified by phosphorus containing units at the low and upper rim / A.A. Naumova, E.L. Gavrilova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, V.D. Habicher, E.A. Krasilnikova, A.I. Kononov. // XIV Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds. – Kazan. - 2005. - P.97.
14. Гаврилова Е.Л. Синтез новых каликс[4]резорцинаренов функционализированных азотсодержащими фрагментами по верхнему ободу. / Е.Л. Гаврилова, Н.И. Шаталова, А.А. Наумова, Е.А. Красильникова, М.Ф. Писцов, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // International Symposium on Advanced Science in Organik Chemistry. - Sudak. Crimea. - 2006. - С-033.
15. Gavrilova E.L. The new tipe of calix[4]resorcines bearing phosphonates and phosphonium fragments at the lower rim / E.L.Gavrilova, A.A. Naumova, N.I. Shatalova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, E.A. Krasil'nikova, A.I. Kononov. // 17th International conference on phosphorus chemistry. – Xiamen, China. - 2007. – O-7.
16. Гаврилова Е.Л. Синтез металлокомплексов на основе соединений Rh(II) и Rh(III) и новых типов моно- и бидентантных лигандов (Р,N-функционализированных каликс [4]резорцинов / Е.Л. Гаврилова, Е.В. Гусева, А.А. Наумова, Н.И. Шаталова, Е.А. Красильникова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Москва.- 2007. – Т.1. – С. 157.

Соискатель



Наумова А.А.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф. 207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ИД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 23.05.2008г. Усл. п.л 1,25
Заказ № К-6546. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*

10-2